

## 明 細 書

## セラミック構造体の製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、多孔質のセラミック構造体の製造方法、特に、セラミック原料に発泡済みの発泡樹脂を混合することにより、可燃性粉末を多量に用いることなく、気孔率の高いセラミック構造体を得ることができるセラミック構造体の製造方法に関する。

## 背景技術

- [0002] 従来から、カーボン、小麦粉、樹脂等の可燃性粉末をセラミック原料と混合した後成形し、次いで得られた成形体を焼成することにより、可燃性粉末を焼き飛ばして、多孔質のセラミック構造体を製造する方法が知られている。しかしながら、この製造方法によれば、可燃性粉末をセラミック原料に多量に混合した場合、焼成時において、セラミック構造体にクラックが発生するという問題があった。
- [0003] また、有機発泡剤を用いた多孔質のコーディエライトハニカム構造体の製造方法が知られている(例えば、特許文献1参照)。しかし、この方法では、有機発泡剤を発泡させるために、加熱する必要があり、有機発泡剤の発泡時に成形体に変形する等の問題があった。
- [0004] そこで、本出願人は、先に、有機発泡剤の代わりに発泡済みの発泡樹脂を添加することにより、有機発泡剤の発泡時に成形体に生じる変形を抑制したセラミック構造体の製造方法を提案した(例えば、特許文献2参照)。しかしながら、従来の発泡済みの発泡樹脂では、発泡後の時間が経過すると気孔率が低下するという事態が生じたため、時間経過と共に添加量を増やさなければならないという問題があった。

特許文献1:特開平9-77573号公報

特許文献2:特開2002-326879号公報

## 発明の開示

- [0005] したがって、本発明は上記した従来の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、発泡済みの発泡樹脂の保管期間が所定以上経過しても、安定して気孔率の高いセラミック構造体を得ることができる多孔質のセラミック構造体の製造方

法を提供することにある。

[0006] すなわち、本発明によれば、セラミック原料、発泡済みの発泡樹脂、及び要すれば成形助剤を混合した後成形して成形体を得、次いで得られた成形体を焼成する多孔質のセラミック構造体の製造方法において、発泡済みの発泡樹脂として、その発泡樹脂を40℃において4週間保管した場合の発泡樹脂中に内包されるガスの重量が、発泡樹脂重量の8%以上となる材質のものをを用いるセラミック構造体の製造方法が提供される。

[0007] また、本発明によれば、セラミック原料、発泡済みの発泡樹脂、及び要すれば成形助剤を混合した後成形して成形体を得、次いで得られた成形体を焼成する多孔質のセラミック構造体の製造方法において、発泡済みの発泡樹脂として、その発泡樹脂を40℃において4週間保管した場合の発泡樹脂中に内包されるガスの重量が、保管前のガス重量に対してガス重量減少率30%以下となる材質のものをを用いるセラミック構造体の製造方法が提供される。

[0008] また、本発明においては、発泡済みの発泡樹脂の外殻の樹脂が、アクリロニトリル60wt%以上、メタクリル酸メチル40wt%以下の共重合体で構成されていることが好ましい。

[0009] さらに、本発明においては、発泡樹脂の外殻の樹脂がアクリロニトリル60wt%以上、メタクリル酸メチル20wt%以下の共重合体で構成されていることが好ましく、アクリロニトリル90wt%以上、メタクリル酸メチル10wt%以下の共重合体で構成されていることがさらに好ましい。

また、発泡済みの発泡樹脂中に内包されるガスのうち80%以上が炭素数5のC5成分であることが好ましい。

さらに、本発明においては、得られるセラミック構造体はハニカム型構造体であることが好ましく、特に、セラミック構造体として、排ガス流入側端面と排ガス流出側端面に開口する複数の貫通孔を有し、該複数の貫通孔を両端面部で互い違いに封止してなるハニカム型のフィルターとすることができる。

[0010] また、セラミック構造体が、コーディエライト、炭化ケイ素(SiC)、及び／又は炭化ケイ素(SiC)と金属シリコン(Si)を主成分として構成されていることが望ましい。

[0011] 本発明では、発泡樹脂の添加量が0.5ー10wt%であることが好ましく、1ー5wt%が更に好ましい。また、発泡樹脂の平均径としては2ー200  $\mu$ mであることが好ましく、発泡樹脂の殻壁厚さは0.01ー1.0  $\mu$ mであることが好ましい。

[0012] 本発明のセラミック構造体の製造方法によれば、発泡済みの発泡樹脂の保管期間が所定以上経過しても、安定して気孔率の高いセラミック構造体を得ることができるという優れた効果を奏する。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明をその実施の形態に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものではない。

本発明においては、セラミック原料に発泡済みの発泡樹脂を混合する。すなわち、従来公知の発泡剤ではなく、既に発泡して(膨張して)内部に気泡を有する発泡樹脂をセラミック原料に混合するものである。

[0014] そして、本発明者は、上記したように、従来の発泡済みの発泡樹脂構成のものでは、保管期間がある程度長くなると、内部のガスが漏れてガス重量が小さくなり、その結果、この発泡樹脂を使用して製造したセラミック構造体の気孔率は意図した数値より低下するという問題が生じたことに鑑みて鋭意検討を進めた。

[0015] 以上の検討の結果、本発明者は、発泡済みの発泡樹脂の外殻の樹脂構成を特定のものとするすることで、発泡樹脂を所定以上の期間保管した場合においても、樹脂中に内包されるガス漏洩が低く(少なく)抑えられること、言い換えると、樹脂中に内包されるガス重量が発泡樹脂重量の所定以上を保持することを見出し、本発明を完成した。

[0016] すなわち、本発明の第一の形態では、発泡済みの発泡樹脂として、その発泡樹脂を40℃において4週間保管した場合の発泡樹脂中に内包されるガスの重量が、発泡樹脂重量の8%以上、好ましくは8ー12%、特に好ましくは8ー11%となる材質のものをを用いるものである。

[0017] また、本発明の第二の形態では、発泡済みの発泡樹脂として、その発泡樹脂を40℃において4週間保管した場合の発泡樹脂中に内包されるガスの重量が、保管前のガス重量に対してガス重量減少率30%以下、好ましくは25%以下、特に好ましくは2

0%以下となる材質のものを用いるものである。

[0018] このような特性を有する発泡済みの発泡樹脂の外殻の樹脂は、アクリロニトリル60wt%以上、メタクリル酸メチル40wt%以下の共重合体で構成されていることが好ましく、アクリロニトリル60wt%以上、メタクリル酸メチル20wt%以下の共重合体で構成されていることがより好ましく、アクリロニトリル90wt%以上、メタクリル酸メチル10wt%以下の共重合体で構成されていることが特に好ましい。これにより、内包ガスの重量減少率を効果的に抑えることができるからである。また、この材質の発泡樹脂は、柔軟性があり、混練、土練、及び／又は成形時の圧力でつぶれず、好ましい。

[0019] さらに、本発明においては、発泡済みの発泡樹脂中に内包される内包ガスとして、イソブタン( $C_n=4$ )、イソペンタン( $C_n=5$ )のような炭素数4や炭素数5のガス成分が含有されており、そのうち80wt%以上がイソペンタン( $C_n=5$ )のような炭素数5の $C_5$ 成分であることが好ましく、90wt%以上が炭素数5の $C_5$ 成分であることがさらに好ましい。

本発明において、発泡樹脂の添加量は混合物全体(または可塑性坏土)の0.5〜10wt%であることが好ましく、1〜5wt%が更に好ましい。

[0020] また、本発明に用いる発泡樹脂の平均径は、2〜200  $\mu m$ の範囲が好ましく、10〜100  $\mu m$ が更に好ましい。発泡樹脂の平均径が2  $\mu m$ より小さい場合、セラミック原料間の空隙に発泡樹脂が入り込んでしまい、セラミック構造体における気孔形成の効果が小さくなるからである。また、発泡樹脂の平均径が200  $\mu m$ より大きい場合は、発泡樹脂の強度が弱くなり、混練、土練、及び／又は成形時に発泡樹脂がつぶれやすく、気孔形成の効果が小さくなってしまう。

[0021] 発泡樹脂の殻壁厚さとしては0.01〜1.0  $\mu m$ であることが好ましく、0.1〜0.5  $\mu m$ であることがさらに好ましい。発泡樹脂の殻壁厚さが0.01  $\mu m$ 未満であると発泡樹脂がつぶれやすく、気孔形成の効果が小さくなってしまう。一方、発泡樹脂の殻壁厚さが1.0  $\mu m$ より大きい場合は、樹脂重量が大きくなるため、成形体を焼成する際にクラックが発生しやすいという問題がある。

[0022] なお、混合物(可塑性坏土)には、発泡樹脂以外に、造孔材として、グラファイト、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)などの樹脂粉末等



や、メチルセルロースなどの成形助剤(バインダー)を加えることができるが、焼成時のクラックの発生を抑えるために、樹脂、バインダー等の有機物の添加量は、合計で20wt%以下にすることが好ましい。

[0023] 本発明で得られるセラミック構造体としては、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面部で互い違いに目封じした構造を有するハニカム型の構造体とすると、排ガスフィルターとして好適に用いることができる。ハニカム型フィルターの形状について特に制限はなく、例えば、端面の形状が真円又は楕円の円柱、端面の形状が三角、四角等の多角形である角柱、これらの円柱、角柱の側面がくの字に湾曲した形状等いずれでもよい。また、貫通孔の形状についても特に制限はなく、例えば、断面形状が四角、八角等の多角形、真円、楕円等いずれでもよい。フィルターのセル密度としては、排ガスの圧力損失の点から、200セル/in<sup>2</sup>以上が好ましく、250〜400セル/in<sup>2</sup>の範囲がさらに好ましい。

[0024] セラミック構造体の主成分としては、特に限定されず、セラミック質であればいずれの種類も使用することができるが、コーディエライト、炭化ケイ素(SiC)、及び/又は炭化ケイ素(SiC)と金属シリコン(Si)を主成分とすることが好ましい。コーディエライトとしては、配向、無配向、 $\alpha$ 結晶質、 $\beta$ 結晶質等のいずれでもよい。炭化ケイ素としては、 $\alpha$ 結晶質、 $\beta$ 結晶質等のいずれでもよい。

[0025] また、ムライト、ジルコン、チタン酸アルミニウム、クレーボンド炭化ケイ素、ジルコニア、スピネル、インディアライト、サフィリン、コランダム、チタニア等の他の成分を含有するものであってもよい。

[0026] 本発明においては、上記したセラミック原料に対して、発泡樹脂を混合し成形する。成形方法は、公知の何れの方法でもよいが、より効率的に生産し、発泡樹脂の効果を上げるために、バインダー、発泡樹脂、可塑剤、及び水を投入後、混練し、可塑性坏土を形成することが好ましい。次いで、可塑性坏土を用いて成形するが、成形は、押出成形法、射出成形法、プレス成形法、セラミック原料を円柱状に成形後貫通孔を形成する方法等で行うことができ、中でも、連続成形が容易であるとともに、例えばコーディエライト結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出成形法で行うことが好ましい。押出成形法としては、成形後の変形を抑えるため、上から下へ縦方向に押

出す縦押し成形が好ましい。被成形品が小径品の場合には、横方向に押し出す横押し成形が可能であるが、被成形品が大径品の場合には、成形後の変形を抑止するため、上から下へ縦方向に押し出す縦押し成形が好ましい。

[0027] 次いで、生成形体の乾燥は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等で行うことができ、中でも、全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥工程で行うことが好ましい。

[0028] 最後に、乾燥成形体の焼成は、乾燥成形体の大きさにもよるが、通常、セラミック原料がコーディエライトを主成分とする場合には、大気雰囲気下、1410～1440℃の温度で焼成することが好ましい。また、セラミック原料がSiCを主成分とする場合には、SiCの酸化を防止するためにN<sub>2</sub>、Ar等の非酸化性雰囲気下で焼成を行う。焼成温度としては、SiCを窒化珪素等で結合する場合には、窒化珪素粉末が軟化する温度であり、1550～2000℃の温度で焼成することが好ましい。再結晶法でSiC粒子同士を結合する場合には、少なくとも1800℃以上の温度で焼成することが必要である。さらに、セラミック原料がSiCとSiを主成分とする場合には、N<sub>2</sub>、Ar等の非酸化性雰囲気下、1400～1800℃の温度で焼成することが好ましい。なお、乾燥工程と焼成工程を連続して行ってもよい。

### 実施例

[0029] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、上記実施例及び比較例の発泡樹脂保管条件及び、得られたハニカム型フィルターの気孔率、内包ガス量は、以下に示す条件及び方法で測定した。

[0030] (1)発泡樹脂を密閉し、40℃あるいは20℃に設定した恒温槽に保存した。  
(2)マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで平均気孔径を測定し、全細溝容積から気孔率を換算した(この時、コージェライト真比重を2.52とした。)

[0031] (3)発泡樹脂をデシケーター中で十分に乾燥し、乾燥重量W1を測定する。その後、発泡樹脂の溶媒であるアセトンを発泡樹脂に加え、樹脂を溶解することで内包ガスを飛散させる。十分にアセトン及び内包ガスを飛散させた後、重量w2を測定する。内

包ガス量 $w_g$  (重量%)は次式により算出される。

$$w_g = (w_1 - w_2) / w_1$$

[0032] (実施例1)

タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、及びシリカからなるコーディエライト化原料を、発泡済みの平均径 $50\mu\text{m}$ 、殻壁厚さ $0.2\mu\text{m}$ のアクリルニトリル(AN)60wt%、メタクリル酸メチル(MMA)40wt%の共重合物発泡樹脂(内包ガスはイソブタン( $C_n=4$ )とイソペンタン( $C_n=5$ )の混合ガスで、C5成分含有率は95wt%)の $40^\circ\text{C}$ にて4週間保管したものを2.0wt%、水溶性セルロース誘導体5wt%、界面活性剤0.5wt%及び水を加えて、ニーダーにて混練し、ついで土練機により脱気された円柱状の可塑性坯土を得た。この円柱状の可塑性坯土を押し出し成形により、直径300mm、隔壁厚さ $300\mu\text{m}$ 、セル数 $300\text{in}^{-2}$ のハニカムを得、乾燥したものを長さ350mmに切断し、両端面部をコーディエライト化原料のペーストで千鳥格子に、互い違いに封止した。これを、単独窯焼成炉で150時間のスケジュールにて最高温度 $1420^\circ\text{C}$ で焼成した。その結果、焼成でクラックが生ずることなく、良好なコーディエライト質焼成体のハニカム型フィルターが得られた。発泡樹脂保管期間、保管前後の内包ガス量、得られたハニカム型フィルターの気孔率を表1に示す。

[0033] (実施例2～5)

発泡樹脂の外殻の樹脂構成比率、内包ガス量、内包ガスのC5成分含有率、保管期間を表1のように変更した以外は実施例1と同様にして、シリンダー状坯土を作成した。これを実施例1と同様にしてハニカムに押出成形、焼成してハニカム型フィルターを得た。保管前後の内包ガス量、得られたハニカム型フィルターの気孔率を表1に示す。

[0034] (比較例1)

発泡樹脂の外殻の樹脂構成比、内包ガスのC5成分含有率を表1のように変更した以外は、実施例1とほぼ同じ条件でシリンダー状坯土を作成した。これを実施例1と同様にしてハニカムに押出成形、焼成してハニカム型フィルターを得た。得られたハニカム型フィルターの気孔率及びガス重量減少率を表1に示す。

実施例1～5と比較して、比較例1では、ガス重量減少率が64%と大きいために、

得られたハニカム型フィルターの気孔率は63%と低い値にとどまった。

[0035] (比較例2)

比較例1と同様の発泡樹脂特性で、発泡樹脂添加量のみを表1のように増加して、シリンダー状坯土を作成した。これを比較例1と同様にしてハニカムに押出成形、焼成してハニカム型フィルターを得た。得られたハニカム型フィルターの気孔率及びガス重量減少率を表1に示す。

実施例1〜5と比較して、比較例2では、2.4wt%もの発泡樹脂を加えると、ハニカム型フィルターの気孔率は65%と高くすることができたが、このような発泡樹脂の大量添加は、成形体に変形を生じさせたり、焼成が困難になるなどの問題発生につながるのである。

[0036] (評価)

以上の実施例1〜5、比較例1, 2の結果からわかるように、本発明のような特定材質で、内包ガス重量を発泡樹脂重量の8%以上、内包ガス重量減少率を25%以下に抑えた発泡樹脂を用いて製造したセラミック構造体は、1.9wt%の発泡樹脂の添加によってその気孔率が65%以上と高くすることができた。

[0037] [表1]



	発泡樹脂特性									
	発泡樹脂 AN量 (wt%)	発泡樹脂 MMA量 (wt%)	保管前内包 ガス量 (wt%)	発泡樹脂 保管温度 (℃)	発泡樹脂 保管期間 (週間)	保管後内包 ガス量 (wt%)	ガス重量 減少率 (%)	内包ガス中のC5 成分の含有率 (wt%)	発泡樹脂 添加量 (wt%)	ハニカム 気孔率 (%)
実施例 1	60	40	12	40	4	9	25	95	1.9	65
実施例 2	80	20	12	40	4	10	17	90	1.9	65
実施例 3	90	10	9	40	4	8	11	90	1.9	67
実施例 4	90	10	13	40	4	11	15	95	1.9	68
実施例 5	90	10	9	20	1	9	0	90	1.9	66
比較例 1	50	50	11	40	4	4	64	60	1.9	63
比較例 2	50	50	11	40	4	4	64	60	2.4	65

### 産業上の利用可能性

[0038] 本発明によれば、多孔質のセラミック構造体の製造方法、特に、セラミック原料に発泡済みの発泡樹脂を混合することにより、可燃性粉末を多量に用いることなく、気孔率の高いセラミック構造体を安定して得ることができるセラミック構造体の製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

- [1] セラミック原料、発泡済みの発泡樹脂、及び要すれば成形助剤を混合した後成形して成形体を得、次いで得られた成形体を焼成する多孔質のセラミック構造体の製造方法において、
- 発泡済みの発泡樹脂として、その発泡樹脂を40℃において4週間保管した場合の発泡樹脂中に内包されるガスの重量が、発泡樹脂重量の8%以上となる材質のものをを用いるセラミック構造体の製造方法。
- [2] セラミック原料、発泡済みの発泡樹脂、及び要すれば成形助剤を混合した後成形して成形体を得、次いで得られた成形体を焼成する多孔質のセラミック構造体の製造方法において、
- 発泡済みの発泡樹脂として、その発泡樹脂を40℃において4週間保管した場合の発泡樹脂中に内包されるガスの重量が、保管前のガス重量に対してガス重量減少率30%以下となる材質のものをを用いるセラミック構造体の製造方法。
- [3] 発泡済みの発泡樹脂の外殻の樹脂が、アクリロニトリル60wt%以上、メタクリル酸メチル40wt%以下の共重合体で構成されている請求項1又は2に記載のセラミック構造体の製造方法。
- [4] 発泡済みの発泡樹脂の外殻の樹脂が、アクリロニトリル60wt%以上、メタクリル酸メチル20wt%以下の共重合体で構成されている請求項3に記載のセラミック構造体の製造方法。
- [5] 発泡済みの発泡樹脂の外殻の樹脂が、アクリロニトリル90wt%以上、メタクリル酸メチル10%wt以下の共重合体で構成されている請求項3に記載のセラミック構造体の製造方法。
- [6] 発泡済みの発泡樹脂中に内包されるガスのうち80wt%以上が炭素数5のC5成分である請求項1〜5のいずれか1項に記載のセラミック構造体の製造方法。
- [7] セラミック構造体がハニカム型構造体である請求項1〜6のいずれか1項に記載のセラミック構造体の製造方法。
- [8] セラミック構造体が、排ガス流入側端面と排ガス流出側端面に開口する複数の貫通孔を有し、該複数の貫通孔を両端面部で互い違いに封止してなるハニカム型のフィ

ルターである請求項1〜7のいずれか1項に記載のセラミック構造体の製造方法。

- [9] セラミック構造体が、コーディエライト、炭化ケイ素(SiC)、及び／又は炭化ケイ素(SiC)と金属シリコン(Si)を主成分として構成されている請求項1〜8のいずれか1項に記載のセラミック構造体の製造方法。
- [10] 発泡樹脂の平均径が2〜200  $\mu\text{m}$ である請求項1〜9のいずれか1項に記載のセラミック構造体の製造方法。
- [11] 発泡樹脂の殻壁厚さが0.01〜1.0  $\mu\text{m}$ である請求項1〜10のいずれか1項に記載のセラミック構造体の製造方法。